# This Page Is Inserted by IFW Operations and is not a part of the Official Record

# **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

# IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning documents will not correct images, please do not report the images to the Image Problem Mailbox.

6, E5793-01

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number:

2000-219994

(43) Date of publication of application: 08.08.2000

(51)Int.CI.

3/38 C25D

5/34 C25D 7/00 C25D

H05K 3/18

(21)Application number: 11-019795

(71)Applicant : ELECTROPLATING ENG OF

JAPAN CO

(22)Date of filing:

28.01.1999

(72)Inventor: SONE TAKAYUKI

WACHI HIROSHI

## (54) COPPER PLATING METHOD

### (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To increase a service life of a plating solution, and to reduce the manufacturing cost by adsorbing an additive for a copper plating solution, in particular, a brightener in an article to be plated in advance, and achieving the electroplating in a copper plating bath containing no brightener.

SOLUTION: A brightener to be adsorbed in an article to be plated in advance includes bis (3-sulfopropyl) di-sulfide or its 2-sodium salt. Its concentration is 0.001-10 g/l. A polymer component and a leveler component can be added to the brightener. The polymer includes polyvinyl alcohol, and its concentration is preferably 0.01-100 g/l. The leveler includes acetamide, and its concentration is preferably 0.001-10 g/l. Regarding the operational condition, the liquid temperature in a plating bath is preferably 10-60° C, and the current density is preferably 0.1-10 A/dm2.

#### **LEGAL STATUS**

[Date of request for examination]

28.01.1999

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

3124523

[Date of registration]

27.10.2000

[Number of appeal against examiner's

decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's

decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japanese Patent Office

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公

数(A)

特開2000-219994 (11)特許出層公開條号

(43)公開日 平成12年8月8日(2000.8.8) (P2000-219994A)

| 最終質に減く                                  |             |                   |                       |      |             |
|---|-------------|-------------------|-----------------------|------|-------------|
| <b>护型士田中大名</b>                          | <b>井理</b> 士 |                   |                       |      |             |
| 1774                                    |             | (74)代理人           |                       |      |             |
| 神疾川県海鹿郡尊川町一之宮 5 - 2 - 8                 | <b>掛</b> 券三 |                   |                       |      |             |
| R                                       | 有知 弘        | (72) 発明者          |                       |      |             |
| 神奈川県足領上郡中井町韓色118-3                      | <b>基松</b> 三 | _                 |                       |      |             |
| <b>华</b> 2                              | 四級 李之       | (72) 発明者          |                       |      |             |
| 東京都中央区日本橋茅場町2丁目6番6号                     | 光以前         |                   |                       |      |             |
| ヤース株式会社                                 | メーキ         |                   | 平成11年1月28日(1999.1.28) |      | (22) 山東日    |
| 日本エフクトロプレイデイング・エンジニ                     | 日本日         |                   |                       |      |             |
| 1165                                    | . 000228    | (71)出頭人 000228165 | <b>存間平11-19795</b>    | ~    | (21)出資業分    |
| 群求項の数3 OL (金 9 耳)                       | 英台          | <b>特別報</b>        |                       |      |             |
| ۵                                       |             |                   |                       |      |             |
| G                                       | 3/18        | H06K              |                       | 3/18 | 1105K       |
| J 5E343                                 | 7/00        |                   | •                     | 7/00 |             |
| 4K024                                   | 5/34        |                   |                       | 5/34 |             |
| 101 4K023                               | 3/38        | C 2 5 D           | 101                   | 3/38 | C 2 5 D     |
| テーマー・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ |             | <b>ቸ</b> !!       | #1001年                |      | (51) Int Q. |
|   |             |                   |                       |      |             |

(54) [発明の名称] 類メッキ方法

(57) 【短恋】

り折出鍋で埋散する際に用いる鍋メッキ液の添加剤特に **記棋のスイアボーバや浜田谷の内田や后祭館メッキには** そのため、メッキ液としての身命は短くなり、しかも、 イトナーもアノード環境図で分解し消費されてしまう。 川いると、電解操業の連行とともに、添加剤であるプラ 特徴とする鍵メッキ方法による。 **プライトナー成分を嵌メッキ物に予め吸着させ、ブラム** メッキ層の折出状態に与える膨影撃も生じていた。 トナーを含まない個メッキ浴中で虹解メッキすることを 【解決手段】多層プリント配線板又はウエハーの銀数額 従来の添加剤を含有した四解飼メッキ液を

【特許請求の循囲】

とを特徴とする銅メッキ方法。 ライトナーを含まない個メッキ俗中で電解メッキするこ あるプライトナー成分を被メッキ物に子の吸着され、ブ より析出編で垣散する際に用いる編メッキ液の添加剤で 毎日後のスイアホースや諸部等の国語や白紫鷺メッキに 【請求項1】 多層プリント配線板又はウエハーの鰕筒

**高分子有機化合物と有機酸アミド化合物とを配合したも** のであることを特徴とする請求項1に記載の領メッキガ **水化合物を主角とし、嵌メッキ物の位置に応じ酸聚合在** 【請求項2】添加剤であるプライトナー成分は、有機タ

ースや講館の組数鍵メッキ方法にもって、 【請求項3】 請求項1又は請求項2に記載のパイアギ

0. 1~10A/dm³の条件下で配解することを特徴 とする個メッキ方法。 四解銅メッキ浴の液温は10~60℃及び電流密度は

5

【発明の詳細な説明】

[0001]

解法により飼メッキする方法に関する。 反又はウェニーの政役皆引張のスイアホールや兵式や日 【発明の属する技術分野】本発明は、多層ブリント配線

[0002]

**類柱端保等の目的が存在している。 格長何上のアンド形成や、クリハーの物語記録の破認品** 10解メッキが行われる背景には、プリント配線板の実装 埋散する危解メッキが広く用いられてきた。 このような の鐵箱哲様のスイアホーラを終亡を鑑メシキを用いた 【従来の技術】従来の多層プリント配線板又はウエハー

のためる。続いた、いの季気気風した彼メッキ的を、気 出させ領メッキを完了するのである。 舞鶴メッキ浴中でカソード分隔することで、四舞闘を売 導電性無き部分であっても、導角性の確保が可能となる 海い剱陽を形成することになる。このようにして、本米 無き部分に無電解網メッキあるいはスパッタリング法で の導配性無き部分にも配解網をつけたい場合は、導配性 は、次のようになります。プリント哲様技、ウェニー等 【0003】一般に、虹解銅メッキを行う場合の手順

出速度を実現しようとしているのである. る。即ち、孫师何により枦田結晶粒子の剣御、赵一な杼 レベラーと称する添加剤を加えているのが一般的であ を得るいとを目的に、 鱈々のポリター、 プライトナー、 することは、均一で物性固及び外観に優れた鰡メッキ原 用されてきている。ところが、これらのメッキ液に共通 米、ピロ燐酸銅米等に代表されるように種々のものが使 【0004】そして、この四解銅メッキ液は、硫酸銅

の迫行とともに、添加剤であるプライトナーもアノード 孫知剤を含有した臨解闘メッキ液を用いると、 臨解操業 【発明が解決しようとする瞑題】しかしながら、従来の

41

の折出状態に与える影響もあり、均一折出を違成するた 溶解性アノードを用いたときに顕著である。そのため、 組成コンディションは時々奴々奴化するため、メッキ所 メッキ液としての均命は短くなり、しから、メッキ液の **西南回で分解し治費されてしまう。この見象は、参に不** 

存開2000-219994

めには留ましくない状況が生じる。

面部まで均一な電流分布とならずに、形状効果による電 を碁しく低減させることになる。 型的な析出状態不良は、パイアホールあるいは隣部の底 場合、パイアホールや講館内に空隙が生じたり、折出の 生し、均一な折出状態が形成できない状況をいう。係る 流集中が起こり、数層の銅箔のみ優先して銅の折出が発 とがあり、複葉の歩句まりの気は反因となっていた。貞 十分でない部位が生じたりし、回路としての複数領权性 【0006】その結果、狙ましくない折出状態となるこ

ればならないのである。溶液の組成のチェックを人手に り、より禁密なファインプァーティングが求められてき きるが、数値のコスト店を招き、製品価格を下げること あることになる。即ち、頻繁な溶液チェックを行わなけ ト配線板及びウェハーへの当該技術の応用が行われてお は困難となる。しかも、近年は、よりファインなプリン よれば煩雑であり、一方、機械化することでの対応もで うとすると、常に飼メッキ液の組成を阻視する必要性が 変化するということは、より確実で精密なメッキを行お 【0007】また、錦メッキ液の机成コンディションが

20

[8000]

25

鋼メッキ液組成の変動の桶めて少なくできる方法とし を完成するに狙ったのである。 て、以下のパイアホール及び講信等の風段鏡メッキ方法 は、鋭度研究の結果、四解鍵メッキ液の母命を追ばし、 【課題を解決するための手段】そこで、本作発明者等

ಚ

35 次のように考えた。類メッキ液に加える路加剤としての **ノライトナーが、然にアノードサイドの役化分解される** えることができないかと考えたのである。 液へ添加剤を加えることは止め、破メッキ物に工夫を加 ない有勢な代替え品を見いだせないとしたら、鍵メッキ ものであり、しかも、アノード年间で分算されることの 【0009】本発明を行うに当たり、本件発明者等は、

6 8 かに安定した鍵の位揮折出が可能であり、しかも、 キを行ってみた。すると、従来の方法と比較として、 ボースや回路講館券に吸着させて、その後、路解路メン 【0010】上近のコンセプトの揺で研究を行ったとこ メッキ物であるプリント配接板又はウエハー等のパイア ろ、従来より14解解メッキ液に加えた際加利を事前に被 メッキ液の頬の耳及へなったのためる。 25

50 解メッキ液の荷加州やにプライトナー成分を嵌メッキ的 **火海や角条底メッキにより売田底が出費と心臓に出てる** 仮又はウェンーの路板指的塔のスイアホースや森田枠の 【0011】 徐した、歴長段1元は、多層アリント結構

いる。ここでいう信解網メッキ液には、特段の限定はな のような傾如のものでも用いることができる。 へ、 角解鏡メッキに用いることのできるものであればど で危解メッキすることを特徴とする個メッキ方法として に予め吸殻させ、ブライトナーを含まない個メッキ浴中

混合させたものも含む概念としている。 有する場合が多いが、本明細醇では、複数種の化合物を た、一般にプライトナーと称すると、単一の化合物を含 と有機酸アミド化合物とを配合したものである。従っ し、被メッキ物の性質に応じ酸素含有高分子有機化合物 のを開示している。それが、有機チオ化合物を主剤と **なさせるプライトナーの内極めて安定した性能を示すも 汚球技又はウェベーの総役番別様のベイアボールなご扱** 【0012】そして、請求項2には、予め多層ブリント

ても顕著な効果の上昇は得られないためである。 遠成することができず、一方、歳度108/1以上とし る。 漢度 0.001 g/1以下の場合は、均一な吸着を 0.001~10g/1の貧困な用いることが回信なめ 尿素及びその誘導体等の一個又は2個以上を、総濃度 メルホプロピル) ーエステル又はそのカリウム塩、チオ ナトリウム塩、ローエチゾージエチゾ皮製一SI(3I **メミン殻ー (3ースルボプロピル) ーエステル又はその** 又はそのナトリウム塩、N. Nージメチルージチオカル フェニル) ジスルファイド又はその2ナトリウム塩、3 ルファイド又はその2ナトリウム塩、ピス(pースルホ その2ナトリウム塩、ビス(4ースルホプロピル)ジス ースルー2-ヒドロキシプロピル) ジスルファイド又は ル) ジスルファイド又はその2ナトリウム塩、ビス (3 イド又はその2ナトリウム塩、ビス(2ースルホプロピ て具体的には、ピス (3ースルホプロピル) ジスルファ 【0013】被メッキ物に吸着させるプライトナーとし (ベンンチアンコゲー2ーチギ) プロプゲステキン数

が、最も均一な親の折出状態を得ることができるからで ロパフングリローグ、BIナレトーパーポリドチフング ポリスチ フングリロールメーテル、メクチ パフェノール **ポリエチレングリコールエーテル、ノニルフェノールー** エチレングリコールエステル、ステアリルアルコールー ル、カルボキシメチルセルロース、ポリエチレングリロ 一及びレベラー成分を添加することも可能である。ここ 一には、従来はメッキ液に添加するものであったポリト できる。そして、ポリケー徴度は、0.01~100g ーポリエチフングリローパエーティ、ポリエチフンープ ーチ、ポンプログフングリローチ、ステアリン類ーポリ たいら、ポリケー成分としては、ポリアニルアルコー /1の範囲の環境とすることが領ました。この環境範囲 リコールエーテル等の一種又は2種以上を用いることが 【0014】また、嵌メッキ物に吸描させるプライトナ

S 100151 と、2 mm-- アミン化合物であり、具体的には、アセトアミド、プロ 【0015】レベラー成分としては、有機酸ケミド及び

> リルアミド、N. Nージメチルメタアクリルアミド、N リルアミド、N、Nージメチルアクリルアミド、N、N ピルプミド、ベンズアミド、アクリルアミド、メタアク ージエチルメタアクリルアミド、N,Nージエチルアク

5 の範囲の破皮とすることが望ましい。この破皮範囲が 最も均一な何の析出状態を得ることができるからであ イトナーに合作される場合は、0.001~10g/1 がてきる。このレベラーを嵌メッキ物に吸着させるブラ ラビン、サフラニン等の一種又は2種以上を用いること 酸アミド、ポリアクリル酸アミド加水和分解物、チオフ ー (ヒドロキシメチル) アクリルアミド、ポリアクリル

5 ングによる方法、スプレー喧嚣法等工程ラインの数計に 目的とするプライトナーの単分子被膜の形成ができれば 適したいずれの方法を採用しても差し支えない。 プライ プライトナーを含む溶液中に浸漬する方法、シャワーリ よい。 工程ラインの処理速度、経済性等の要因を考慮し トナー徴度に関しても勢に堕約はなく、被メッキ政治に 【0016】 ノライトナーの吸指方法は、被メッキ物を

20 て定めることが可能である。プライトナーを予め被メッ キ物に吸着させる処理を、以下「プライトナー吸着処 【0017】更に、請求項3には、本作発明に係る監解

25 を開示している。その条件とは、個メッキ浴の液温は1 件下で喧解するものである。この条件下で、メッキを行 鋼メッキを行うのに最も適していると判断した模葉条件 危困がからためる。 0~60℃及び電流密度は0.1~10A/dm²の条 うことが、良好なメッキ性状と外観を得るために必要な

မ [0018]

として最適と思われるものを説明する。 【発明の実施の形態】以下、本発明に関する実施の形態

【0019】第1次施形協: 銅微細配線を持つウエハ

8 35 漢部の埋込み性を確認した。 このとき確認に用いた漢節 **鳳顕微鏡を用いて適宜拡大して観察し、ミクロ的には走** 該講師の断面形状観察を行い、マクロ的には2~10倍 ある。そして、メッキの付題性を確認するためには、当 は、紙0.20μm、深さ1.0μmの円筒状の凹筒で **ーに電解銅メッキする事により、その配線部に存在する にルーペで拡大して観察し、界面の密着状況等は光学金** 

【0020】以上の結果を安1に示すが、表1中の試料

<u> 査型電子顕微鏡を用いて10000~50000倍に抽</u>

50 秒間設度する事により行った。 35 理を行っていないものであり、これに対し、試料番号■ 番号■及び■に関しては、電解前のブライトナー吸着処 05g/1俗液中に、水洗し疳冷化したウエハーを10 ス(2-スルボプロピル)ジスルファイドの破損の、0 たものである。このときのプライトナー吸着処理は、ビ 〜■に関しては、瓜解前のプライトナー吸着処理を行っ

を用いた。具体的溶液組成及びメッキ条件は次の通りで る。このときの個メッキ液としては、硫酸鍋系メッキ液 【0021】そして、電解鋼メッキ処理を行うのであ

 インキ液組成 ・硫酸鋼メッキ組成

金貨 路段發展 2008/1 28 g/1

8

牧園2000-219994

[0022]

・癌炉灯 (ミクロファブCu2100) **西班人 4 7 夜**頃 5 0 m g / 1 塔加氏安中凯袋

B. メッキ条件

配洗密度 俗被温度 1. 0 A/dm2 20°C

四年中间 合リン館(俗解性アノード)又はア・1/ 4.5min

Ti (不裕解在アノード)

15 (数1)

[0023]

|           | 9       | Θ       | <b>⊕</b> | Θ      | カリングライトナー のほのお祭 |               |
|-----------|---------|---------|----------|--------|-----------------|---------------|
| 0 m1/1    | 10 m1/1 | 10 m1/1 | 10 m1/1  | 0 m1/1 | 高減量メッキが中の存在性単   | メッキの処理条件      |
| 無光深       | *<br>%  |         | *        |        | メッキ語学数(四一族)     | / 医田沙         |
| -}(<br>}æ | A 19    |         | 点野       |        | 湯塩込み性           | 新出調メッキの品質評価結果 |
| <b>₹</b>  | A 35    |         | A 77     |        | メッチの単品          | 無無            |

は耳鳴中のの発展展メッキ指中の日の気はポリパー点のである、2 g / 1 のポリエド・ア・ソクリーテのや物質のである。 2 g / 1 のポリエ 東京鳴中のの職業魔メッキ指令の発展では、ポリマー点のである。2 g / 1 のポリエディングリー・ス・フスリー点のである。 0 5 g / 1 のアクリテアミドよった。 6 g / 1 のアクリテアミドよった。 7 g / 1 の / 2 g / 1 の / 2 g / 1 の / 2 g / 1 の / 2 g / 1 の / 2 g / 1 の / 2 g / 1 の / 2 g / 1 の / 2 g / 1 の / 2 g

は、不溶解性アノードであるPt/Tiを用いたもので るが、数2中に示した試料番号圖、及び試料番号圖。 には、存業有アノードウめる合当ン盤を用いたものため ものとして用いている。そして、数1の試料器号■~■ 場合には、良好な埋散メッキが行えないことを裏付ける い加えず、メッキ前のプライトナー吸着処理も行わない た。武料番号=は、メッキ液中に従来の添加剤をいっさ 発明に係る試料番号■~■の場合の比較対象として用い 行った白屎魔メッキの圧然品を評価したものためり、本 あることをここに明らかにしておく。 【0025】この結果、本発明に係る試料番号■~■ 【0024】この表1中、試料番号量は、従来の方法で

的に何ら問題のない、良好な構型込み性、メッキの密着 いる。これから分かることは、メッキ前のプライトナー 独に優れた製品の製造が回信であるとの結果が争られた は、武科帝号■として示した従来の正常品と回復で品質

> メッキの外観から異なるものとなり、消足のいく漢類込 である。政科番号■の場合は、当初の予測通り、電解網 よらず、良好な埋込みメッキ状態が得られるということ 吸着処理を行うと、配解網メッキ液中の添加剤の有無に

み位も得ることができなかった。

液に添加剤を含ませた場合は、その添加剤は途中で補充 したいと以外、西解条件枠木の街の条件は苗油しない。 と、試料番号■、は試料番号■と、アノード材質を変更 した。結果を改2に示す。試料番号■′は試料番号■ することなく、遊杭通電電解によるランニングテストと のメッキ液の溶液安定性を比較した。これは、解メッキ 査するため、数1に示した政科帝号書と政科帝号書~書 【0026】そして、更に、虹解銅メッキ液の粉命を胸

6 [0027]

| ≖  |
|----|
| 23 |
| N  |
| 0  |
| 0  |
| 0  |
| 1  |
| N  |
| _  |
| 8  |
| 8  |
| 8  |
| 4  |

| 6     | 9     | é        | 9           | ٤     | •     | 6     | •     | •       | •     | •     | €     | 四种量了    | 1        |
|-------|-------|----------|-------------|-------|-------|-------|-------|---------|-------|-------|-------|---------|----------|
| 海垣込み性 | メッキ外観 | 薄垣込み性    | メッキ外観       | 對非代配數 | メッキ外観 | 神経の野熊 | メッキ外観 | 薄埋込み性   | メッキ外観 | 薄埋込み性 | メッキ外観 | アツマ田具   | 1        |
| 典 好   | # #   | A        |             |       |       |       |       |         |       |       |       | 0.00    |          |
|       |       | 幸        | <b>光</b> 沢・ |       |       |       |       |         |       |       |       | 00 0.25 | 通知量      |
| 쉬     | 無光沢   |          |             | 魚鲜    | *     | 戾 好   | *     | . At 97 | *     | 魚 好   | *     | 0.50    | (A·hr/1) |
| æ     | ìЯ    | ¥        |             |       |       | ľ     |       |         |       |       |       | 1.00    | ./1)     |
|       |       | <b>≱</b> | 無光沢         |       |       |       |       |         |       |       |       | 0 2.    |          |
|       |       |          |             |       | L     |       | Ĺ     |         |       | L.    |       | 0       |          |

き、極めて安定した溶液安定性を確保することができ 銅メッキ液の芽命を長期にわたって維持することがで ッキ性値を低下させる要因とはならない。従って、角解 行った場合は、角解銅メッキ液が範疇的に劣化せず、メ る。これに対し、試料番号■~■の本発明に係る方法で 時的にメッキ外類及びメッキの付題り柱が膨くなってい 丹■のメッキ液は、添加剤を無袖充として使用すると騒 【0028】この衣2の結果から分かるように、試料器

が非常に優れているのに対し、試料番号■、の溶液の劣 との結果を比較してみると、試料番号■、の溶液安定性 を用いた場合の特徴として、数2の試料番号■,と■, 化が嵌しいことが分かる。 従って、本苑明に係るメッキ

> テナンスの煩雑さをなくすことが可能となるのである。 きのメッキ液の添加剤のアノード分解及びアノードメン よる欠点を解消でき、同時に溶解性アノードを用いたと

【発明の効果】本発明に係る電解鋼メッキ方法を用いる

20

25 で、製品不良の発生を効率的に削減することができるよ 要としてトータル製造コストの削減を図ることが可能と 解類メッキ方法に比べ、より数細な回路への応用が可能 層は、優れた均一析出を達成することができ、従来の14 本発明に係る電解鋼メッキ方法によって得られる析出鋼 グコストを極めて低減させ、メッキ液の煩雑な管理を不 なり、不溶解性アノードの使用も容易とした。しかも、 ことで、メッキ液としての身命を長くし工程のランニン

方法を採用することにより、不溶解性アノードの使用に |0029| 更に、不溶解性アノードであるP t / T i ၓ

【提出日】平成11年12月20日(1999、12、 [手統補正容]

【袖正对象雷狐名】明細霄 (手続前正1)

【補正対象項目名】 全文

当三人公]

[帕正方法] 変更

【群類名】 【発明の名称】 (鰡メッキ方法 母鼠后

【特許請求の範囲】

皆巧彼のベイア ホース や 森田 谷の 三 男 や 石 解 風 メ シ キ ト 【請求項1】 多層プリント配線板又はウエベーの網络

であるビス (3ースルホプロビル) ジスルファイド又は 個メッキ液の添加剤として用いられるプライドナー成分 析出飼により埋散する方法であって、

> その2ナトリウム苺、ビス(2ースルホプロピル) ジス ルファイド又はその2ナトリウム塩、ピス(3ースルー トリウム母、ピス (4ースルホプロピル) ジスルファイ 2ーヒドロキシプロピル) ジスルファイド又はその2ナ

ウム塩、0-エチバージエチル収額-S-(3-スルボ ド又はその2ナトリウム塩、ビス(pースルホフェニ ンンダアンコラー 2ーダギ) プログラスラギン仮又はそ ル) ジスルファイド又はその2ナトリウム塩、3ー (ペ 徴ー (3 ースパポプロパゾ) ーエステル又はそのナトリ のナトリウム塩、N,Nージメチルージチオカルバミン

50 分を含まない個メッキ浴中で電解することで前配回節を れを被メッキ物に子め吸着させ、その後プライトナー成 びその誘導体の群より選択した一種又は2種以上を結婚 段0.001~10g/1の億囲や含む水溶液とし、こ プロピル) ーエステル又はそのカリウム塩、チオ保禁及

折出飼で埋設する方法。

設成の. 001~10g/1の範囲の水溶液として添加 成分に対し、レベラー成分はアセトアミド、プロビルア ン、サフラニンの群より選択した一種又は2種以上を総 ミド、N、Nージメチルメタフクリルアミド、Nー(ヒ チルメタアクリルアミド、N, Nージエチルアクリルフ ドド、N,Nージメチルアクリルアミド、N,Nージェ バド、ベンメアルド、アクリルアルド、メタアクリル7 請求項1に記載の有機チオ化合物に属するプライトナー ラー成分とポリマー成分とを添加するものであって、 ド、ポリアクリル酸アミド加水和分解物、チオフラド ドロキシメチル) アクリルアミド、ポリアクリル殻アミ 【請求項2】請求項1に記載のプライトナー成分にフベ

チルセルロース、ポリエチレングリコール、ポリプロピ ~108/1の貧困の水溶液として添加してプライトナ の群より選択した一種又は2種以上を總藏度の、001 ブ、βーナレトーラーボリドダフングリローラドーアラ コーグエーテル、ノニグフェノーグーポリエチワングリ ルエステル、ステアリルアルコールーポリエチレングリ ポリャー成分は、ポリアリアアルロープ、ガグポギツメ 一成分を関盤し、 リコーグエーテグ、ポリエチフンープログワングリコー コープコーアグ、ギクダグフォノーグーポリコダフング フングリコーグ、メテアリン骸ーポリキチワングリコー

0. 1~10A/dm³の条件下で**気解する**ことを特徴 15解銅メッキ浴の液温は10~60°C及び11流密度は ーイや資信を重要するれどの魔メッキガ法ともった、 で虹解することで前記凹部を析出銅で埋散する方法。 させ、その後プライトナー成分を含まない飼メッキ俗中 この関粒後のプライトナー成分を嵌メッキ物に子め吸塩 とする飼メッキ方法。 【請求項3】 請求項1又は請求項2に記載のパイプホ 【発明の詳細な説明】

板又はウエンーの館俗語別様のパイアホースや様内や角 解法により飼メッキする方法に関する。 【発明の属する技術分野】本発明は、多層プリント配線

垣段する角解メッキが広く川いられてきた。このような の偏微相配接のパイアホールや横内を偏メッキを用いて **疫柱腐保料の目的が存在している。** 密度向上のランド形成や、ウエハーの微細配線の接続信 危解メッキが行われる背景には、プリント配線板の実装 【従来の技術】従来の多層プリント配象板又はウエハー

無き部分に無路解解メッキめる いはメパッタ リング 法へ の導電性無き部分にも電解鋼をつけたい場合は、導電性 は、次のようになります。プリント配象板、ウェハー等 薄い銅層を形成することになる。このようにして、本来 【0003】一般に、電解鋼メッキを行う場合の手類

> 解銅メッキ俗中でカソード分類することで、電解銅を折 出させ解メッキを完了するのである。 のためる。続いて、いの導口処理した根メッキ物を、口 導口性無き部分であっても、導口性の確保が可能となる

フスラーと称する添加剤を加えているのが一般的でも **系、ピロ燐酸銅系等に代表されるように個々のものが使** 出速度を実現しようとしているのである。 る。即ち、添加剤により折出結晶粒子の助御、均一な析 を仰ることを目的に、種々のポリマー、プライトナー、 することは、均一で物性面及び外観に優れた個メッキ層 用されてきている。ところが、これらのメッキ液に共通 【0004】そして、この危解網メッキ液は、硫酸鍵

添加剤を含有した電解鋼メッキ液を用いると、電解操業 液の組成コンディションは悶々刻々変化するため、メッ め、メッキ液としての労命は短くなり、しかも、メッキ 一ド和極回で分解し消費されてしまう。この現象は、特 の道行とともに、添加剤であるプライトナー成分もアノ るためには留ましくない状況が生じる。 キ層の析出状態に与える影響もあり、均一析出を違成す **に不溶解柱アノードを用いたときに避暑ためる。そのた** 【殆明が解決しようとする誤題】しかしながら、従来の

十分でない毎位が生じたりし、回路としての接続保頼信 型的な折出状態不良は、パイアホールあるいは漢語の底 生し、均一な析出状態が形成できない状況をいう。係る 流集中が起こり、安層の銅箔のみ優先して鯛の折出が光 とがあり、操業の歩留まりの低減要因となっていた。 場合、パイアホールや構館内に空吸が生じたり、折出の 面部まで均一な四流分布とならずに、形状効果による四 【0006】その結果、鼠ましくない忻出状態となるこ

変化するということは、より确実で精密なメッキを行お を掛しく信頼させることになる。 【0007】また、飼メッキ液の組成コンディションが

35 ô あることになる。即ち、頻繁な溶液チェックを行わなけ ト配線板及びウェハーへの当該技術の応用が行われてお ればならないのである。俗液の組成のチェックを人手に り、より技密なファインプレーティングが求められてき は困難となる。しかも、近年は、よりファインなプリン きるが、数鏡のコスト成を出き、製品値格を下げること よれば煩雑であり、一方、機械化することでの対応もで うとすると、常に解メッキ液の和成を監視する必要性が

[8000]

は、鋭意研究の結果、理解例メッキ液の現命を延ばし、 **ト、以下のパイアホーテ及び貨用枠の組数段メッキガ油** 館メッキ液制成の疾患の流めた少なへたからガボとし 【瞑題を解決するための手段】そこで、本件発明者等

8 次のように移えた。個メッキ街に加える際加州としての 【0009】本苑別を行うに当たり、本件規則者等は、

を加えることができないかと考えたのである。 ッキ液へ添加剤を加えることは止め、嵌メッキ物に工夫 とのない有効な代替え品を見いだせないとしたら、飼メ れるものためり、しかも、アノード界屆の分解されるい **グライトナー成分が、ポにアノードサイドで酸化分解さ** 

8

メッキ液の野命は及へなったのである。 かに安定した鍋の角解析田が町館であり、しかも、角解 **キを行ってみた。すると、従来の方法と比較として、過 ホースや回路講師等に吸拾されて、木の彼、角解鍵メシ** ろ、従来より15解録メッキ液に加えた添加剤を専制に被 メッキ物であるプリント配換板又はウェニー等のパイア 【0010】 土法のコンヤントの抗な原究を行ったとい

ばどのような個類のものでも用いることができる。 はなく、危弊鏡メッキに用いることのたさるものためた している。ここでいう電解銅メッキ液には、特段の限定 浴中で電解メッキすることを特徴とする銅メッキ方法と に予め吸着させ、ブライトナー成分を含まない個メッキ 個メッキ液の添加剤やにプライトナー成分を嵌メッキ物 内部を危解銅メッキにより折出銅で埋散する際に用いる 坂又はウェベーの銭数哲記録のベイアホーラや新四枠の 【0011】従って、請求項1には、多層ブリント配線 8

明細書では、複数個の化合物を混合させたものをも含む と称すると、川一の化合物を含有する場合が多いが、本 るという意味である。従って、一般にプライトナー成分 の抗質に応じレベラー成分及びポリャー成分を適宜加え る。これは、プライトナー成分を主剤とし、嵌メッキ物 異添加した溶液とし、子め被メッキ物に添加するのであ にレベラー成分及びポリマー成分と替われる薬品を一定 ものを開示している。それが、プライトナー成分に一般 **着させるプライトナーの内、極めて安定した性能を示す** 配換板又はウェハーの解資語配換のスイアホーテ等に吸 概念として以下用いている。 【0012】そして、請求項2には、予め多層プリント

いることが可能である。凌度0.0018/1以下の場 2桶以上を、糖碗度0.001~10g/1の範囲で用 はそのカリウム塩、ゲオ尿素及びその誘導体の一種又は エチル収積-S- (3 ースルホプロピル) ーエステル又 ル) -エステル又はそのナトリウム塩、O-エチルージ オ) プロピルスルホン殻又はそのナトリウム塩、N, N ス (2ースルホプロビル) ジスルファイド又はその2ナ せるプライトナーとして具体的には、ピス(3ースルホ その2ナトリウム塩、3-(ベングチアンリルー2-チ A塩、ビス(pースルホフェニル)ジスルファイド又は ースルホプロピル) ジスルファイド又はその2ナトリウ ル) ジスルファイド又はその2ナトリウム塩、ビス (4 トリウム猫、ピス(3ースルー2ーヒドロギシプログ ージメチラージテギゼラスパン製し(3ーメラゼプロア **プロピル) ジスルファイド又はその2ナトリウム母、ド** 【0013】翻求項1に記載の嵌メッキ物に子め吸着さ 均一な吸収を達成することができず、一方、環度 35

108/1以上としても顕著な効果の上昇は得られない

5 しては、ポリアニルアルロール、カルボキシメテルセル 後に添加するものであったポリマー成分及びレベラー成 ル、ステアリルアルコールーポリエチレングリコールエ ロール、ステアリン酸ーポリエチレングリコールエステ ロース、ボリエチアングリローパ、ボリプロピアングリ であると含えるのである。ここでいう、ポリマー成分と 有高分子化合物と有機酸アミド化合物とを配合したもの **オ化合物を主剤とし、嵌メッキ物の柱質に応じて酸薬含 キ物に吸着させるプライトナー成分には、従来はメッキ** 【0014】また、請求項2に記載したように、被メッ

5 とが望ましい。この濃度範囲が、最も均一な鯛の析出状 **歳度は、0.01~100g/1の範囲の歳度とする**ご ーテル、オクチパフェノールーボリエチマングリコール 又は2種以上を用いることができる。そして、ポリマー ナントーグーボリエチワングジューグエーアグロの一倍 **エーティ、ボリエチフソープロアフングリコーバ、AI** ーテバ、ノコプレェノーグーボリスダフングリローグス

アミン化合物であり、具体的には、アセトアミド、プロ 極を得ることができるからである。 【0015】レベラー成分としては、有機酸アミド及ひ

30 25 ラビン、サフラニン等の一種又は2種以上を用いること リルアミド、N. Nージメチルアクリルアミド、N. N イトナーに含有させる場合は、0.001~10g/1 がてきる。このレベラーを嵌メッキ物に吸着させるブラ **殻アミド、ポリアクリル殻アミド加水和分解物、チオフ** リルアミド、N. Nージメチルメタアクリルアミド、N の範囲の破皮とすることが悩ましい。この破皮範囲が ー(ヒドロキシメテル)アクリハアペド、ポリアクリハ ピルプミド、ベンズアミド、アクリルアミド、メタアク ージエチルメタアクリルアミド、N. Nージエチルアク

**最も均一な銅の折出状態を得ることができるからであ** 

ð よい。工程ラインの処理選度、経済性等の要因を考慮して定めることが可能である。 プライトナーを干め抜メッ トナー減度に関しても勢に慰約はなく、被メッキ表面に 適したいずれの方法を採用しても急し支えない。 プライ キ物に吸着させる処理を、以下「プライトナー吸着処 目的とするプライトナーの叫分子被殴の形成ができれば ングによる方法、スプレー吸露法等工程ラインの数計に プライトナーを含む溶液中に浸漬する方法、シャワーリ 【0016】 ノライトナーの吸換力法は、酸メッキ動を

50 件下で配解するものである。この条件下で、メッキを行 0~60℃及び机流密度は0.1~10A/dm²の条 を明示している。その条件とは、銅メッキ浴の液温は1 鍋メッキを行うのに最も適していると判断した操業条件 【0017】更に、初水項3には、本件発明に係る**心**例

型」と称する。

貧困だかのためる。 うことが、良好なメッキ性状と外観を得るために必要な

大して観察した。

[0020] 以上の結果を改1に示すが、数1中の試料

特別2000-219994

[0018]

として最適と思われるものを説明する。 【発明の実施の形態】以下、本発明に関する実施の形態

~言に関しては、危弊的のプライトナー吸放処理を行っ

は、語0. 20 μm、深さ1. 0 μmの円筒状の凹部で にルーペで拡大して観察し、界面の密着状況等は光学金 める。そして、メッキの付担性を確認するためには、当 漢部の埋込み性を確認した。 このとき確認に用いた漢部 査型電子顕微鏡を用いて10000∼50006に拡 周顕微鏡を用いて適宜拡大して観察し、ミクロ的には走 政済部の斯面形状観察を行い、マクロ的には2~10倍 一に電解鋼メッキする事により、その配線部に存在する 【0019】第1実施形態: 鋼鉄細配線を持つウエン

5

【0021】そして、電解銅メッキ処理を行うのであ

砂川投資する事により行った。

05g/1溶液中に、水洗し清冷化したウエハーを10 ス(2-スパホプロアル) ジスパファイドの破損の. 0 たものである。このときのプライトナー吸着処理は、 理を行っていないものであり、これに対し、試料番号■ 格号■及び■に関しては、危解前のプライトナー吸着処

を用いた。具体的溶液組成及びメッキ条件は次の通りで る。このときの個メッキ液としては、硫酸解系メッキ液

A. メッキ液組成

硫酸鋼メッキ組成

強使領域 **建筑** 足 200 g/1 28 g/1

[0022]

**塩紫イギン微度 50mg/1** 疫加强安中記载

B. メッキ条件 ・疫却型(ミクロファブCu2100)

加加密度 溶液温度 1. 0 A / d m 2 20°C

四种野田 アノード材質 合リン館(溶解性アノード)又はPt/ 4. 5min

Ti (不容解性アノード)

[0023]

|   | 0 + * ×         | メッキの処理条件         | 大田田池            | 析出個メッキの品質評価結果 | おおり      |
|---|-----------------|------------------|-----------------|---------------|----------|
| *************************************** | ブライトナー<br>処理の有無 | 機構 観メッキ 浴中の 別加加量 | メッキ組外観<br>(日 視) | 無理込み性         | メルキ研雑店   |
| ө                                       |                 | 1/1m 0           |                 |               |          |
| 9                                       | *               | 10 m1/1          | *               | A 35          | A 17     |
| 9                                       |                 | 10 ml/1          |                 |               |          |
| Θ                                       |                 | 10 m1/1          | # <b>%</b>      | 2 17          | A F      |
| Ð                                       |                 | 0 m1/1           | 無光段             | * *           | <b>₹</b> |

## --「食物事ののの職務器メッキ指令の疫力がはポリポー点やできる、2g/1のポリポートングリリードの手も知ざったもの。 スーングリリードの手も知ざったものは、ポリマー点のである、2g/1のポリ、は地帯ののの職務器メッキ指令の存在では、ポリマー点のである、2g/1のアクリデアはドボウは、ドボアングリリード、アスルー点のできるの、0gg/1のアクリデアはドボウは、ドボ

かもの はまゆ (名の 観光 割り とうない はまゆ (名の 観光 リント (名の スワアリ はまゆ (名の 観光 ) メット 会の はいい イン・スター (ない はい いっし アン・ストン・スク きょう いっしょう (ない はい いっし アンドン (ない はい いっしょ) しゅうばい

ものとして用いている。そして、数1の数料格号■~■ 場合には、良好な埋散メッキが行えないことを裏付ける い加えず、メッキ前のプライトナー吸着処理も行わない た。試料番号■は、メッキ液中に従来の添加剤をいっさ には、溶解位アノードである合リン館を用いたものであ 発明に係る試料番号■~■の場合の比較対象として用い 行った柘葬館メッキの汪統昭を評価したものためり、本 【0024】この表1中、試料番号■は、従来の方法で

> めることをここに思らかにしておく。 るが、数2中に示した政科番号■、及び試料番号■。 は、不溶解性アノードであるPェ/Tiを用いたもので

5

50 いる。これから分かることは、メッキ前のプライトナー 在に使わた製品の製造が可能であるとの結果が争られて 的に何の問題のない、良好な構想込み性、メッキの密理 は、飲料番号■として示した従来の圧然品と同様で品質 【0025】この結果、本発明に係る試料器号■~■

吸な処理を行うと、電解鋼メッキ液中の添加剤の有無に である。試料番号■の場合は、当初の予測通り、電解網 よらず、良好な埋込みメッキ状態が得られるということ み性も得ることができなかった。 メッキの外観から異なるものとなり、徴足のいく構埋込 8

のメッキ液の溶液安定性を比較した。これは、銅メッキ 査するため、数1に示した飲料番号■と飲料番号■~■ 【0026】そして、更に、虹解鯛メッキ液の斑角を鯛

> と、試料番号■'は試料番号編と、アノード材質を変更 液に瘀加剤を含ませた場合は、その瘀加剤は途中で補充 することなく、連続通**信に**解によるランニングテストと した。結果を表2に示す。試料番号■、は試料番号■

**つたこと以外、喧解条件等その他の条件は相違しない。** 

[0027]

|          |       | :          |       |       |       |       |       |            |       |       |       |            |                  |
|----------|-------|------------|-------|-------|-------|-------|-------|------------|-------|-------|-------|------------|------------------|
| •        |       | e          |       | €     | •     | 6     |       | €          | ,     | 6     | •     | A 44 40    | <b>= =</b> 14 64 |
| 漢垣込み性    | メッキ外観 | 漢埋込み性      | メッキ外観 | 神塩込み性 | メッキ外間 | 減埋め込住 | メッキ外観 | 湯垣込み性      | メッキ外間 | 漢埋込み性 | メッキ外観 | × × + 65 × | :<br>+           |
| A H      | * ;R  | A          |       |       |       |       |       |            |       |       |       | 0.00       |                  |
|          |       | <b>9</b> 7 | 光沢    |       |       |       |       |            |       |       |       | 0.25       | 通過量              |
| 1        |       |            |       | Þ     | *     | Þ     | *     | æ          | *     | 720   | *     | 0.         |                  |
| <b>₩</b> | 無光沢   |            | L     | ₩     | Ħ     | 17    | ×     | <b>F</b> F | Ħ     | #     | Ħ     | 5 0        | (A · h r / 1)    |
|          |       | ₭          |       |       |       |       |       |            |       |       |       | -          | 1)               |
|          |       | Þ          | 無光汉   |       |       |       |       |            |       |       |       | 1.002      |                  |
|          |       | '          |       |       |       |       |       |            |       |       |       | 2.00       |                  |

き、極めて安定した溶液安定性を確保することができ 個メッキ液の好命を長期にわたって維持することがで ッキ性能を低下させる要因とはならない。 従って、口解 行った場合は、電解鋼メッキ液が範疇的に劣化せず、メ る。これに対し、試料番号■~■の本発明に係る方法で 時的にメッキ外観及びメッキの付短り性が悪くなってい 丹■のメッキ液は、添加剤を無袖充として使用すると経 【0028】この数2の結果から分かるように、試料器

方法を採用することにより、不溶解性アノードの使用に 化が欲しいことが分かる。従って、本苑明に係るメッキ が非常に優しているのに対し、飲料希母量、の溶液の劣 との結果を比較してみると、試料番号■'の溶液安定性 を川いた場合の特徴として、数2の武料番号■、と■。 【0029】 更に、不溶解性アノードであるP t /T i

> きのメッキ液の添加剤のアノード分解及びアノードメン テナンスの煩雑さをなくすことが可能となるのである。 よる欠点を解消でき、同時に溶解性アノードを用いたと [0030]

ၾ ಆ 本発明に係る危解額メッキ方法によって得られる折出額 **駆としてトータル製造コストの削減を図ることが可能と** 解銅メッキ方法に比べ、より微細な回路への応用が可能 グコストを極めて低減させ、メッキ液の煩雑な管理を不 **田口、東われ地―岩田を選択することがわれ、第米の角** なり、不溶解性アノードの使用も容易とした。しかも、 ことで、メッキ液としての身命を長くし工程のランニン 【発明の効果】本発明に係る電解銅メッキ方法を用いる

レロントページの続き

ドターム(参考) 4K023 AA19 BA06 CA01 DA07 DA08 4K024 AA09 BB11 CA04 CA06 DA10 5E343 AA07 AA22 BB03 BB24 CC22 CC78 DD46 GG08 GG20 3

で、製品不良の発生を効率的に削減することができるよ